

원료의 Modulus 변화가 Clinker 광물의 알칼리 고용에 미치는 영향

신성철* · 김정환

〈한일시멘트 대전연구소〉

1. 서론

현재 국내에서 생산되는 시멘트의 알칼리는 대부분 K_2O 와 Na_2O 로서 KS 규격인 0.6% 이하를 만족시키고 있으나 점차 시멘트의 고품질화 및 고기능성이 요구되며 알칼리로 인한 생산공정 중에서의 문제점으로 인해 많은 연구가 진행되어져 오고 있다.

알칼리는 대부분 원료나 연료로부터 유입이 되며 Kiln내에서의 클린커 소성특성 변화, Coating, Ring 형성, 수화시의 급결, 가용결 및 장기강도 저하 등의 영향이 보고되고 있다.¹⁾³⁾⁴⁾ 이러한 알칼리 단독으로의 영향으로는 소성시 클린커 용액의 생성온도 저하, 용액량 증가, 표면장력 저하를 나타내나 용액의 점도를

상승시켜 용액중에서의 클린커 성분 확산 속도 저하를 시키며 알칼리 함량이 증가할수록 Free-CaO가 급격히 증가한다. 또한 SO_3 는 클린커 용액의 생성온도 저하, 용액의 점도 및 표면장력 저하로 반응을 촉진시키며, 알칼리와 공존시에는 우선적으로 이와 결합하여 알칼리 황산염을 형성하고 나머지 알칼리는 용액에 용해된 후 C_2S 나 C_3A 에 고용이 되는 것으로 알려져 있다.¹⁾⁵⁾ 황산염 상태의 알칼리는 용액과 혼합하지 않고 분리되어 존재하며 대부분 수용성으로서 수화시 초기강도를 증진시키지만 장기강도를 저하시킨다.²⁾

국내의 시멘트 클린커에서 알칼리는 Na_2O 보다 K_2O 가 많으며 이 K_2O 는 Calcium Silicate에 고용

TABLE 1. Chemical composition of starting material

| Sample No. K_2O Source | | LSF/IM | SM | CaO | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | K_2O | |
|--------------------------|-----------|--------|-------|-------|---------|-----------|-----------|--------|------|
| K_2CO_3 | K_2SO_4 | | | | | | | | |
| A0 | A0 | 91/2.0 | 1.5 | 65.20 | 20.70 | 9.20 | 4.60 | 0.00 | |
| A1 | AS1 | | | 64.85 | 20.51 | 9.11 | 4.55 | 1.00 | |
| A2 | AS2 | | | 64.19 | 20.28 | 9.02 | 4.51 | 2.00 | |
| A3 | AS3 | | 63.54 | 20.10 | 8.92 | 4.46 | 3.00 | | |
| B0 | B0 | | 2.0 | | 66.74 | 22.17 | 7.39 | 3.70 | 0.00 |
| B1 | BS1 | | | | 66.07 | 21.95 | 7.32 | 3.60 | 1.00 |
| B2 | BS2 | | | | 65.41 | 21.73 | 7.24 | 3.62 | 2.00 |
| B3 | BS3 | | | | 64.75 | 21.50 | 7.17 | 3.58 | 3.00 |
| C0 | C0 | | 2.5 | | 67.58 | 23.16 | 6.18 | 3.09 | 0.00 |
| C1 | CS1 | | | | 66.90 | 22.94 | 6.11 | 3.06 | 1.00 |
| C2 | CS2 | | | | 66.23 | 22.70 | 6.05 | 3.03 | 2.00 |
| C3 | CS3 | | | | 65.55 | 22.48 | 5.99 | 2.99 | 3.00 |
| D0 | D0 | 3.0 | | 68.18 | 23.87 | 5.30 | 2.65 | 0.00 | |
| D1 | DS1 | | | 67.49 | 23.63 | 5.25 | 2.63 | 1.00 | |
| D2 | DS2 | | | 66.81 | 23.39 | 5.20 | 2.60 | 2.00 | |
| D3 | DS3 | | | 66.14 | 23.15 | 5.14 | 2.57 | 3.00 | |

되기 쉬운 것으로 알려져 있다. 이러한 K_2O 의 고용은 Modulus의 변화에 따라 클린커 광물에의 고용상태 및 고용량이 달라지리라 추측된다.

따라서 본 연구에서는 K_2O 원으로 K_2CO_3 및 K_2SO_4 를 사용하여 S.M. 변화에 따른 클린커 광물에의 K_2O 고용량을 규명하였으며 특히 Calcium Silicate와 액상에 고용되는 알칼리 및 황산염 상태의 알칼리에 대하여 검토 하였다.

2. 실험 방법

2-1. Clinker의 제조

출발물질로서 1급 또는 특급 시약을 사용하여 Table. 1에 보여진 바와 같이 LSF 91, IM 2.0을 기본으로 하여 각 S.M마다 K_2O 0, 1, 2, 3%를 K_2CO_3 , K_2SO_4 로써 첨가하여 1000℃에서 30분 하소를 행하고 pellet을 만들어 1450℃에서 1시간 소성한 후 공기중에서 급냉하여 클린커를 제조 하였다.

2-2. Clinker의 분석

F-CaO정량은 KS L 5201에 의한 화학분석을 통하여 실시하였다. 클린커 중의 Total K_2O 는 클린커 1g을 $HClO_4(60\%)$ 10ml에 넣고 분해하여 Sand bath 상에서 백연이 발생할 때까지 가열한 후 냉각하여 온수 20ml를 가하고 여과한 후 여액을 정량에 사용하였으며, 수용성 K_2O 분석은 클린커 0.1g을 증류수 40ml에 넣고 10분간 교반 후 진공 여과 하여 여액을 정량에 사용하였다. 분석은 원자흡광분석을 통해 행하였다.

그외의 분석은 XRD(Philips X-PERT), SEM(Jeol 6400), EDS(NORAN SERIES II)을 통해 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. K_2CO_3 첨가시의 경우

K_2CO_3 를 첨가하여 S.M을 증가 시켰을 때 Total K_2O 양의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. S.M이 증가함에 따라 Total K_2O 함량은 모두 감소하는 추세를 나타내고 있으며 이는 S.M 증가에 따라 클린커 용액량의 감소로 인한 K^+ 이온의 휘발이 가속화되어 알칼리량이 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 S.M을 증가시켰을 때 수용성 K_2O 양을 나타낸 것으로 Fig. 1과 비슷한 경향으로 1, 2, 3%

Fig. 1. The amount of total K_2O with various S.M and content of K_2O as K_2CO_3 added.

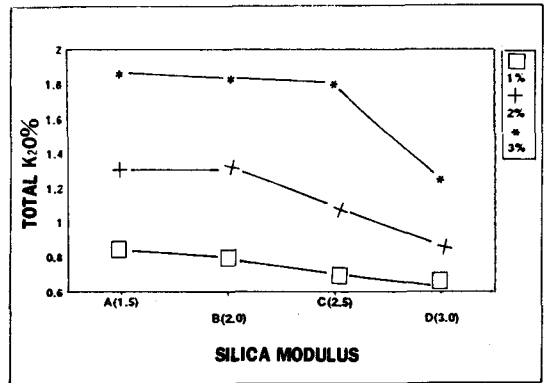


Fig. 2. The amount of water-soluble State K_2O with various S.M and content of K_2O as K_2CO_3 added.

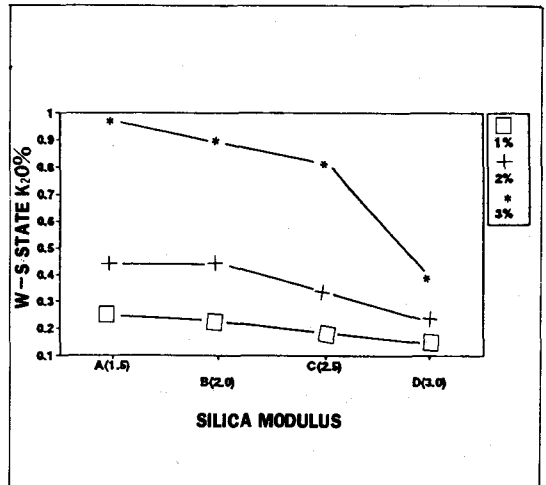
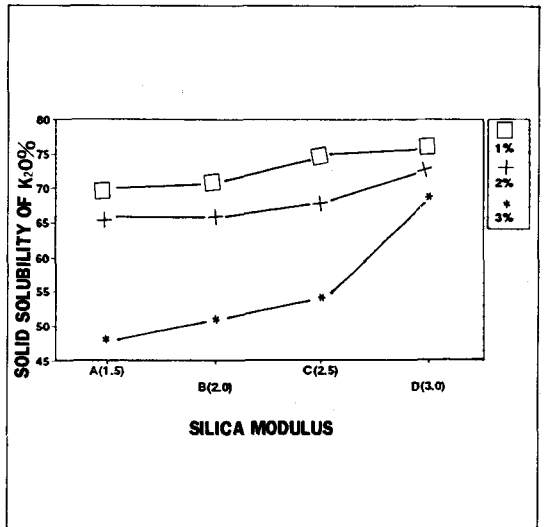


Fig. 3. Solid solubility of K_2O with various S.M and content of K_2O as K_2CO_3 added. Solid solubility of $K_2O = (\text{Solid-solution State } K_2O / \text{Total } K_2O) \times 100$



첨가시 모두 감소하는 것을 보이고 있다.

Fig. 3은 S.M 증가에 따른 K_2O 고용율을 나타낸 것으로 모두 증가하는 것을 보이고 있으며 특히 S.M 이 3.0일 경우 약 70~75%의 고용율을 나타내고 있다. K_2O 를 1% 첨가 한 경우 S.M 1.5~3.0에서 70%의 고용율을 보인 것은 미량의 알칼리가 Calcium Silicate의 고용한계 이하로서 높은 고용율을 보인 것으로 생각된다. 그러나 과량의 경우(3%)는 S.M이 증가할수록 즉, Calcium Silicate가 증가할수록 고용율이 50%에서 70%로 증가되는 경향을 보이고 있다.

Fig. 4는 S.M 증가에 따른 F-CaO의 변화를 나타낸 것으로 0~2% 첨가시는 모두 1% 미만의 양호한 소성성을 나타내었으나 K_2O 3% 첨가시는 F-CaO 5% 이상을 유지하고 있다. 이는 과량의 K_2O 에 의한 K^+ 이온에 의해 용액 점도 증가로 CaO의 확산속도 저하로 인한 소성성 하락으로 볼 수 있으며, S.M 2.5에서 3.0에서 증가시 F-CaO의 감소는 높은 S.M에 의한 용액의 감소와 그로 인한 Total K_2O 의 휘발량 증가로 인해 알칼리의 영향이 감소되었다고 생각된다.

Fig. 5는 K_2O 3% 첨가시의 S.M 증가에 따른 XRD Pattern을 나타낸 것으로 전체적으로 C_2S , C_3S 의 Peak Intensity가 약한 것을 볼 수 있는데 이는 앞서 밝힌 바와 같이 과량의 K_2O 에 의한 소성성 하락으로 볼 수 있다. 그리고 F-CaO Peak가 S.M 3.0에서 감소하는 것은 알칼리 분석과 일치 하는 것으로 상대적인 알칼리 감소의 영향으로 생각된다.

이러한 과량의 K_2O 에 의한 소성성 하락은 Fig. 6

Fig. 4. The amount of F-CaO with various S.M and content of K_2O as K_2CO_3 added.

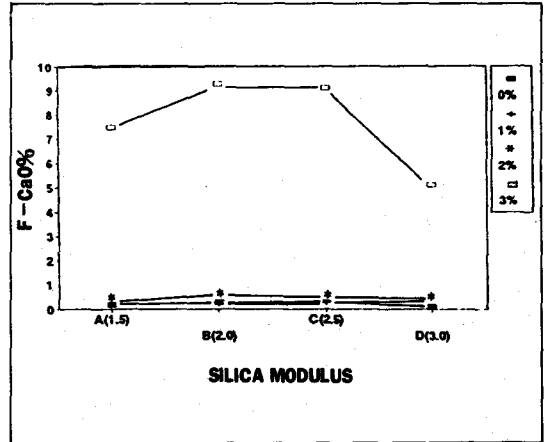


Fig. 5. XRD patterns of the clinkers with various S.M and K_2O 3% as K_2CO_3 added.

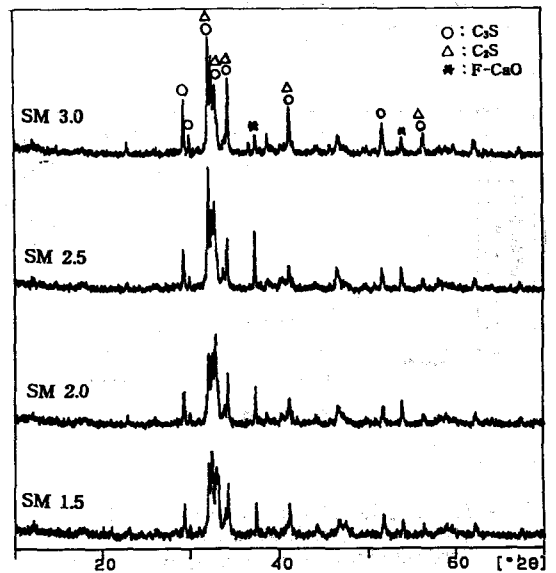
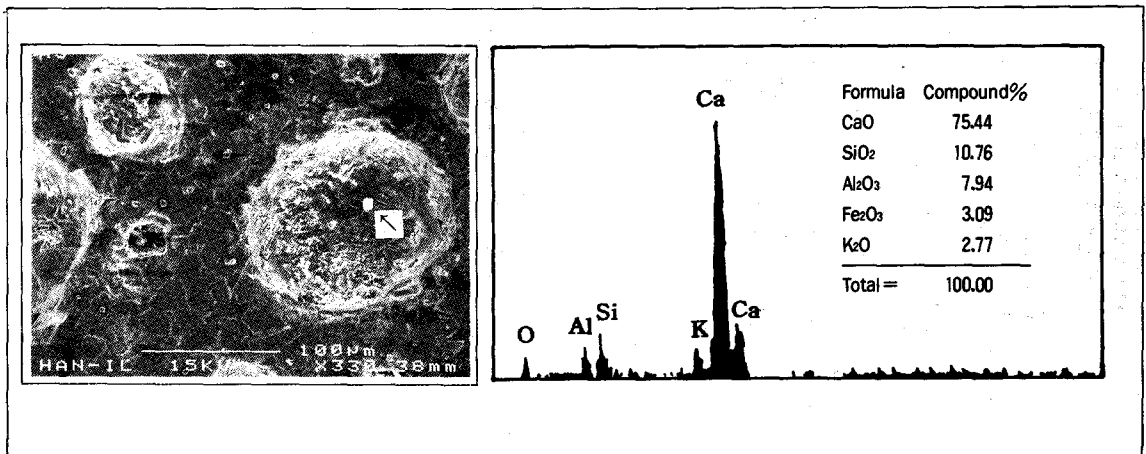


Fig. 6. SEM and EDS micrographs of the clinker with K_2O 3% as K_2CO_3 added.



에서 보여진 바와 같이 EDS분석을 통한 기공내에서의 F-CaO를 관찰함으로써 확인할 수 있었다.

3-2. K₂SO₄ 첨가시의 경우

K₂SO₄를 사용하여 S.M을 증가시켰을 때 Total K₂O의 양을 Fig. 7에 나타내었다. K₂CO₃를 첨가하였을 때와는 달리 K₂O 2, 3% 첨가시에는 거의 일정한 양을 나타내고 있었으며 1% 첨가시만 감소의 추세를 보였다. Fig. 8은 수용성 K₂O의 양을 나타낸 것으로 Total K₂O와 비슷한 경향을 나타내고 있었다.

Fig. 9는 S.M 증가에 따른 K₂O 고용율을 나타낸 것으로 1% 첨가시 S.M 증가에 따라 약 70%까지 큰 폭으로 증가하고 있으나 2, 3% 첨가시는 S.M 2.0까

지 증가하다 일정한 값을 유지하고 있다. 이는 1%의 미량 첨가시 K₂SO₄가 고온에서 K⁺ 이온과 SO₄⁻ 이온으로 분리되어 존재할 때 K⁺ 이온이 Calcium Silicate에로 치환 고용이 많아지는 것으로 생각되며 2, 3%의 과량 첨가시는 Calcium Silicate가 증가하여도 클린커 광물중에 35~40%의 고용 한계량이 있는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 F-CaO의 변화를 나타낸 것으로 모두 0.5 이하의 양호한 소성성을 나타내고 있다. K₂CO₃와 비교하였을 때 3% 첨가시에는 많은 차이가 나는데 이는 SO₃의 클린커 용액 점도 감소 영향에 기인한다고 볼 수 있다.

Fig. 7. The amount of total K₂O with various S.M and content of K₂O as K₂SO₄ added.

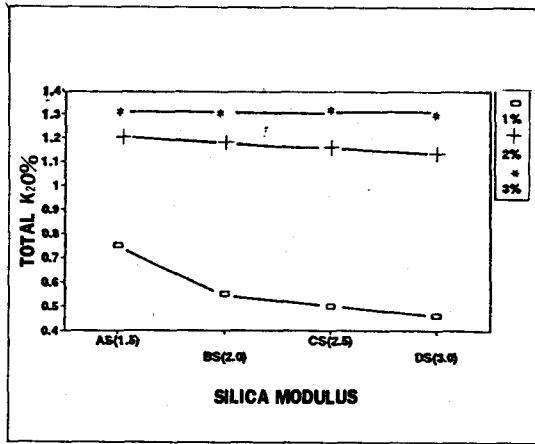


Fig. 9. Solid solubility of K₂O with various S.M and content of K₂O as K₂SO₄ added. Solid solubility of K₂O=(Solid-solution State K₂O/Total K₂O)×100

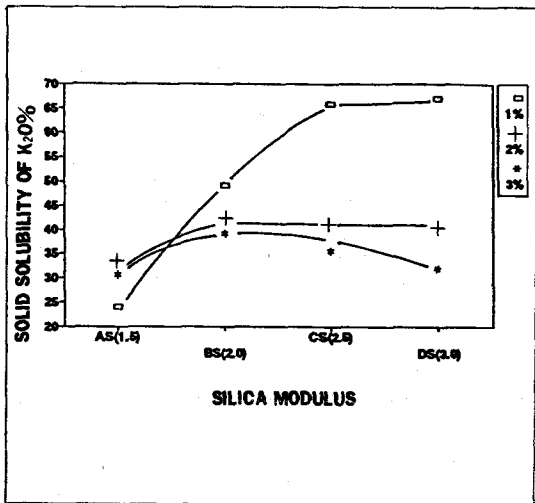


Fig. 8. The amount of water-soluble State K₂O with various S.M and content of K₂O as K₂SO₄ added.

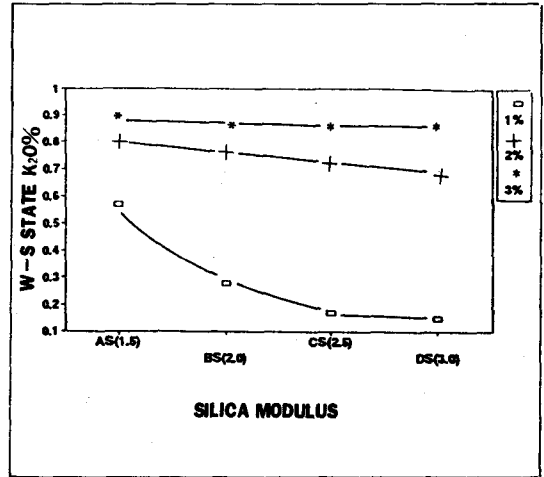


Fig. 10. The amount of F-CaO with various S.M and content of K₂O as K₂SO₄ added.

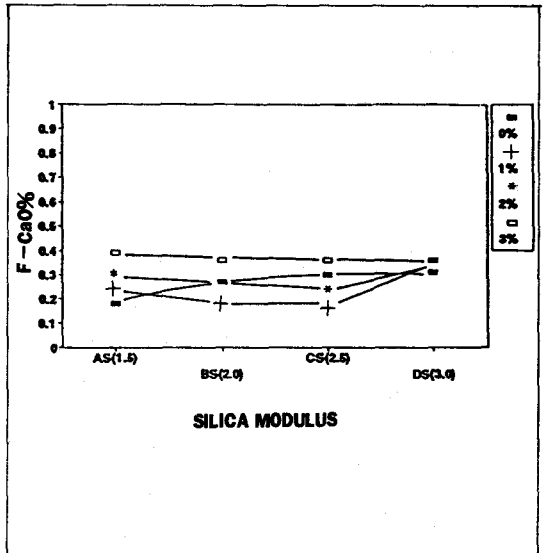


Fig. 11. XRD patterns of the clinkers with various S.M and K₂O 3% as K₂SO₄ added.

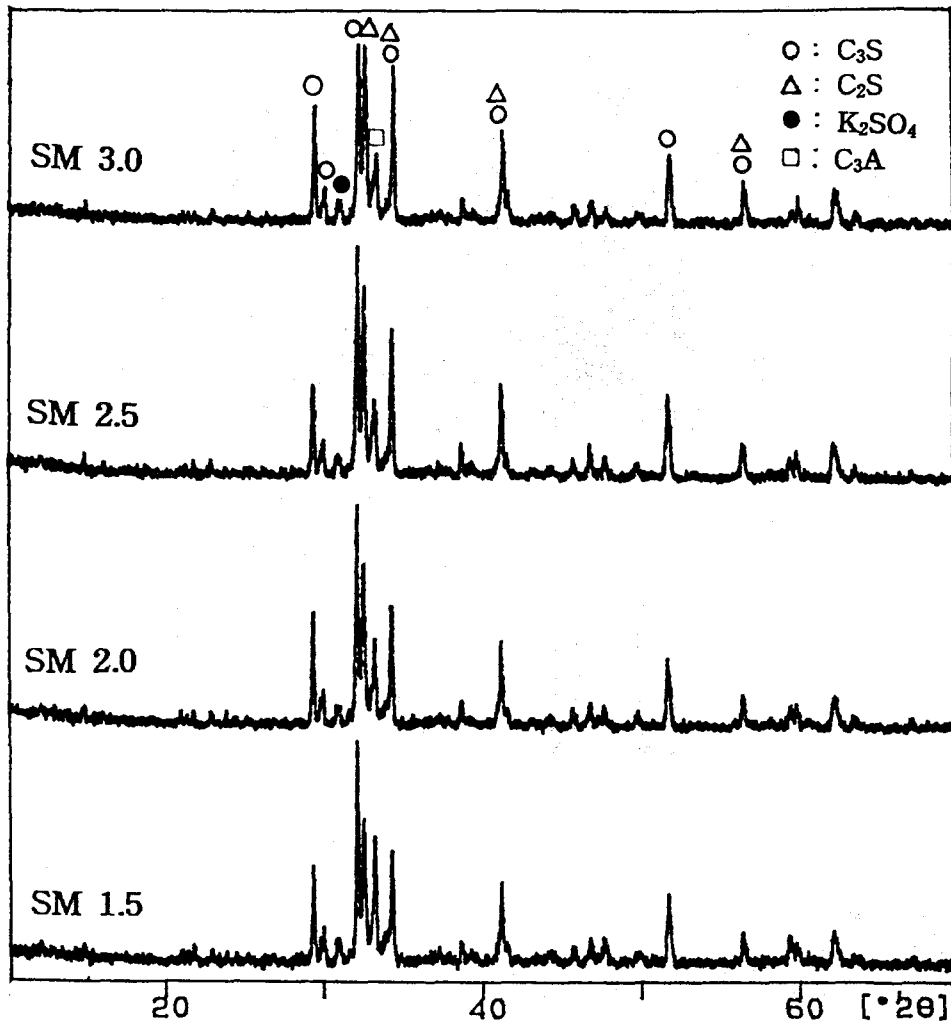


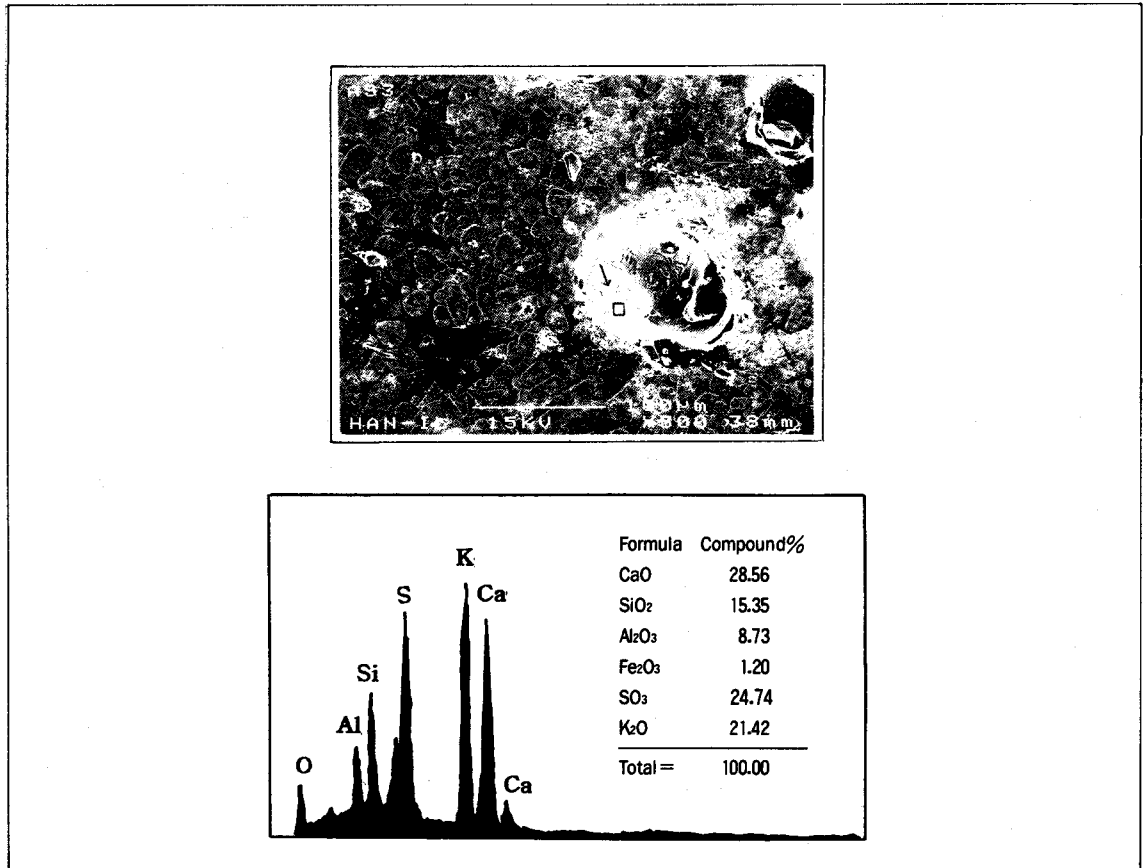
Fig. 11은 K₂O 3% 첨가시 S.M 증가에 따른 XRD Pattern을 나타낸 것으로 K₂CO₃ 첨가시와 비교하여 C₃S, C₂S Peak가 양호한 것을 보이고 있다. 그러나 S.M이 증가할수록 C₂A의 intensity가 감소하고 있으며 K₂SO₄ Peak Intensity는 일정한 것을 볼 수 있다. 이와 같이 K₂SO₄로 존재하는 양이 용액의 양과 관계없다는 것은 K₂SO₄ 자체로 용액중에 존재하는 것보다 기공에 응축, 석출되는 양이 많으리라는 것을 나타낸다. 이는 Fig. 12와 같이 SEM 및 EDS를 통해 확인할 수 있었다. 표시 부분과 같은 K₂SO₄는 기공내에 다량 존재하고 있었으며 이는 K₂SO₄의 밀도가 클린커 용액의 밀도보다 낮기 때문에 용액상과 분리되어 존재하다 기공중에 휘발되어 냉각시 기공내에 응축, 석출되는 것으로 보인다.

4. 결론

K₂CO₃를 첨가한 경우

1. K₂O 1~3% 첨가시 모두 S.M이 증가함에 따라 알칼리 고용정도는 점차 증가하여 S.M 3.0일 경우 70~75% 정도를 나타내었다.
2. S.M이 증가할수록 Clinker에 잔존하는 전체 알칼리의 양은 감소하는데 이는 S.M 증가에 따른 용액의 감소로 휘발되는 양이 증가하기 때문으로 생각된다.
3. K₂O 3%로 첨가한 경우 Free-CaO의 함량이 5% 이상으로 크게 증가하였다. 이는 과량의 K₂O 첨가로 인해 용액의 점도증가와 이로 인해 용액내에서의 CaO의 확산 속도 저하로 소성성이 저하 되었다고 생각된다.

Fig. 12. SEM and EDS micrographs: of the clinker with K_2O 3% as K_2SO_4 added.



K_2SO_4 를 첨가한 경우

<참고문헌>

4. S.M이 증가할수록 K_2O 1% 첨가시는 약 70% 까지 고용되나, 2, 3% 첨가시는 35~40%의 고용한계를 나타내었다.
5. S.M이 증가할수록 K_2O 1%의 경우가 2, 3% 첨가시보다 고용율이 훨씬 높았는데 이는 K_2SO_4 의 분해시 K^+ 이온의 치환 고용후 어느 한계 이상을 초과하면 K_2SO_4 로 기공에 응축, 석출되는 양이 많기 때문이라고 생각된다. 1% 첨가시는 고용한계 이하로 생각되면 S.M이 증가할수록, 즉 Calcium Silicate의 양이 증가할수록 고용율이 높아졌다.
6. K_2O 2, 3%(K_2SO_4) 첨가시를 제외하고는 모두 S.M이 증가할 수록 고용성 알칼리의 양이 증가한 것과, K_2O 2, 3%(K_2SO_4) 첨가시 고용량이 일정한 것으로 미루어 실제 Kiln 운전시에 알칼리 고용을 많게 하려면 알칼리(K_2O) : $SO_3=1:1$ 로 하는 것보다 SO_3 양을 적게 하는 것이 유리하리라 판단된다.

1. Inam jawed and Jan skalny, "Alkalies in cement : A review. I. Form of alkalies and their effect on clinker formation", C.C.R., Vol.7, 719-730, 1977
2. Inam jawed and Jan skalny, "Alkalies in cement : A review. II. Effects of alkalies on hydration and performance of portland cement.", C.C.R., Vol.8, 37-52, 1978.
3. Odler and R. Wonnemann, "Effect of alkalies on portland cement Hydration. : II. Alkalies present in form of sulfate.", C.C.R., Vol.13, 771-777, 1983.
4. B.Osbaek, "The influence of alkalies on the strength properties of portland cement.", ZKG, No.2, 72-77, 1979.
5. S.N.GHOSH, "Advances in cement technology.", 203-264, Pergamon Press, 1983.